

BEST AVAILABLE COPY

Supercritical wet oxidation of waste material mixture by introducing the mixture into vessel continuously flowed through by water, at specified condition and flow velocity to form a defined turbulence layer

Patent Assignee: DAIMLERCHRYSLER AG; PILZ S; REBSTOCK K; VEEH M

Inventors: PILZ S; REBSTOCK K; VEEH M

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
US 20020113024	A1	20020822	US 200112841	A	20011210	200275	B
JP 2002210348	A	20020730	JP 2001373219	A	20011206	200275	
DE 10061386	A1	20020905	DE 1061386	A	20001209	200275	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1061386 A (20001209)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
US 20020113024	A1		12	C02F-001/72	
JP 2002210348	A		10	B01J-003/00	
DE 10061386	A1			C07B-033/00	

Abstract:

US 20020113024 A1

NOVELTY Supercritical wet oxidation of waste material mixture is performed by introducing the mixture into a vessel which is continuously flowed through by water. A near critical or supercritical condition is allowed to exist in the vessel. The flow velocity is selected so that the particles are kept in suspension and not transported in the direction of flow, to form a defined turbulence layer.

DETAILED DESCRIPTION Supercritical wet oxidation of waste material mixture having organic and inorganic components involves introducing the mixture into a vessel (2) which is continuously flowed through by water in the direction contrary to the direction of gravity. A near critical or supercritical condition is allowed to exist in the vessel. The flow velocity is selected so that the particles are kept in suspension and are not transported in the direction of flow to form a defined turbulence layer (30) having an upper boundary (32). The solids present in the water are discharged, and the fluid, which is located above the upper boundary of the turbulence layer, is continuously removed from the vessel.

An INDEPENDENT CLAIM is included for a device employed in the above method. The device is designed to allow formation of the high pressure turbulence layer of particles of the waste material mixture during operation.

USE For supercritical wet oxidation of waste material mixture, e.g. electronic waste material such as

waste water and sewage sludge, or shredder light fraction from an automobile recycling process.

ADVANTAGE The inventive method is simple and economical. It is not pollutant sink or catcher, and further no new pollutants such as dioxin are produced.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) The figure shows a schematic diagram of the device employed for the supercritical wet oxidation of waste material mixture.

Vessel (2)

Water inlet (4)

Water outlet (6)

Reactor (10)

Solid particle inlet (22)

Solid particle outlet (24)

Turbulence layer (30)

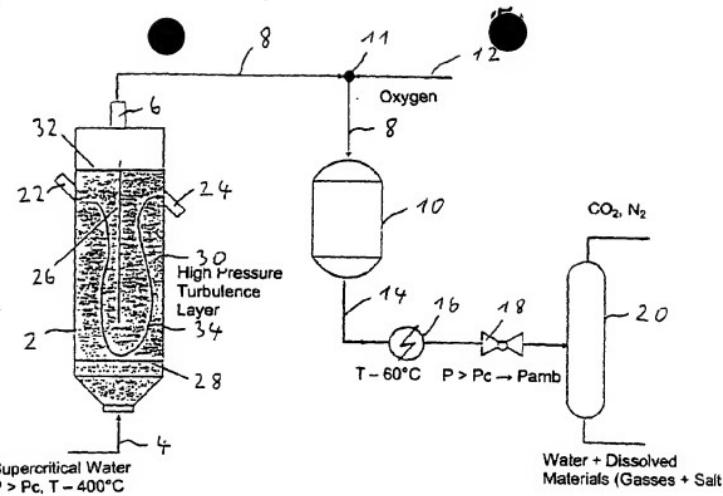
Upper boundary (32)

pp; 12 DwgNo 5/7

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - MECHANICAL ENGINEERING - Preferred Component: The device employed in the above method comprises the vessel which is provided with a water inlet (4) at its base and a water outlet (6) above the upper boundary of the turbulence layer. An inlet (22) and outlet (24) for the solid particles are provided below the upper boundary of the turbulence layer.

CHEMICAL ENGINEERING - Preferred Method: The fluid, which is removed out of the vessel from above the upper boundary layer of the turbulence layer together with an oxidation agent, is transferred to a reactor (10) to completely oxidize the organic components. The water in the reactor exists in a near critical or supercritical condition. The fluid exiting from the vessel or the reactor is cooled and depressurized, and the gases and liquids, which are contained in the cooled and decompressed fluid, are separated from each other.



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14877318

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur überkritischen Nassoxidation eines Reststoffgemisches, das Partikel aus organischen und anorganischen Bestandteilen enthält.
- [0002] Wasser in überkritischem Zustand hat ein sehr gutes Verhalten als Lösungsmittel für organische Materialien und außerdem als Reaktionsmedium. Diese Eigenschaften nutzt man zur hydrothermalen Behandlung von Reststoffgemischen.
- [0003] Ein erstes bekanntes Reaktorkonzept ist ein Festbettreaktor, bei dem das Reststoffgemisch als Feststoffe in einem Haufwerk vorliegt. Hier können aber nur relativ kleine Mengen vorgelegt werden, damit die Reaktionstemperaturen bei diesem instationären Betrieb nicht zu sehr ansteigen. Der Festbettreaktor muss häufig geöffnet werden und ist dynamischen Belastungen ausgesetzt. Die Temperaturen und Konzentrationen sind ungleichmäßig verteilt, und der Stofftransport ist durch die Packung der Feststoffe behindert.
- [0004] Ein zweites Reaktorkonzept ist ein Suspensionsrohrreaktor. Im Rahmen der BMBF-Fördervorhaben zur Aufbereitung und Verwertung von Elektronikschrott durch überkritische Nassoxidation (Förderkennzeichen 01RK9632/8 und 01RK9633/0) wurde eine Versuchsanlage gebaut, bei der ein Reaktor in Form eines waagerechten, engen, langgestreckten Rohres mit Wasser im nah- oder überkritischen Zustand durchströmt wird, in dem die Reststoffpartikel suspendiert sind und durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, d. h. die damit verbundene Turbulenz, in Schwebе gehalten werden. In dem Rohrreaktor werden die organischen Bestandteile im Wasser gelöst, gespalten und oxidiert.
- [0005] Ein Rohrreaktor kann zwar kontinuierlich betrieben werden, jedoch leidet die Reaktorwand nicht nur unter Abrasion durch die schnell bewegten Reststoffpartikel, sondern gleichzeitig unter Korrosion durch das nah- oder überkritische Wasser und die darin enthaltenen Bestandteile, insbesondere die bereits abgebauten organischen Bestandteile. Ein weiteres Problem ist eine ungünstige Raum-Zeit-Ausbeute: der Rohrreaktor muss relativ lang sein, damit das Reststoffgemisch lange genug darin verbleibt, dass ein vollständiger Abbau erfolgt.
- [0006] Diese Probleme werden gelöst durch ein Verfahren und eine Vorrichtung wie in den unabhängigen Patentansprüchen angegeben.
- [0007] Gemäß der Erfindung erzeugt man mit Hilfe von Wasser, das in einem nahkritischen oder überkritischen Zustand kontinuierlich entgegen der Richtung der Schwerkraft strömt, eine Hochdruck-Wirbelschicht aus in Schwebе gehaltenen Partikeln eines komplexen Reststoffgemisches, um das Reststoffgemisch unter Ausnutzung der Eigenschaften von überkritischem Wasser in feste und fluide Bestandteile aufzuspalten. Somit wird gemäß der Erfindung anstelle eines Festbetts oder einer Suspensionsförderung ein Fließ- oder Wirbelbett verwendet. Hierbei wird die Schüttung so stark von unten angeströmt, dass sich die Partikel in Schwebе und in einem lockeren Verbund befinden.
- [0008] In einer Ausführungsform wird außerdem ein Oxidationsmittel in den Behälter eingeleitet, so dass die organischen fluiden Bestandteile im gleichen Gefäß gelöst, gespalten und oxidiert werden. In diesem Fall handelt es sich um einen Wirbelschichtreaktor. Die Strömungsgeschwindigkeit, die nötig ist, um die Feststoffpartikel in der Wirbelschicht in Schwebе zu halten, ist wesentlich geringer als die Strömungsgeschwindigkeit, die bei einem konventionellen Rohrreaktor erforderlich ist, um die Partikel in der waagerechten Strömung durch Turbulenz in Schwebе zu halten. Daher leidet der Behälter, in dem die Wirbelschicht erzeugt wird, wesentlich weniger unter Abrasion als ein Rohrreaktor. Außerdem ist so ein Wirbelschichtreaktor wesentlich kompakter als ein Rohrreaktor.
- [0009] In einer anderen Ausführungsform werden die fluiden Bestandteile zuerst von allen Feststoffbestandteilen getrennt und erst dann chemisch abgebaut, indem ihnen das Oxidationsmittel erst nach Verlassen der Wirbelschicht zugestellt wird.
- [0010] In diesem Fall findet die Lösungsaufnahme der organischen Bestandteile im wesentlichen in der Wirbelschicht statt, und die Oxidation der organischen Bestandteile findet im wesentlichen in einem beliebigen Hochdruckreaktor statt. Die Hydrolyse oder Spaltung der organischen Bestandteile kann entweder in der Wirbelschicht oder in dem Hochdruckreaktor oder in beiden stattfinden. Die verschiedenen Vorgänge beim Abbau der organischen Bestandteile, nämlich Lösungsaufnahme, Hydrolyse und Oxidation, können in der Praxis zwar nicht exakt voneinander getrennt werden, da sie teilweise parallel zueinander ablaufen. Jedoch kann man durch geeignete Auslegung der Wirbelschicht dafür sorgen, dass die Lösungsaufnahme überwiegend in der Wirbelschicht stattfindet, und durch Zugabe eines Oxidationsmittels erst vor oder in dem Hochdruckreaktor dafür sorgen, dass Oxidation im wesentlichen nur in dem Hochdruckreaktor stattfindet.
- [0011] Sowohl ein Behälter für die Wirbelschicht als auch der Hochdruckreaktor können sehr viel kompakter gebaut werden als ein Rohrreaktor nach dem Stand der Technik, in dem alle drei genannten Reaktionen ablaufen. Eine geringe Apparaturgröße pro durchzusetzendem Reststoff wird ferner dadurch ermöglicht, dass die Feststoffkonzentration in der Wirbelschicht hoch ist. Daher erleichtert die Erfindung insgesamt eine wesentlich kompaktere Bauweise als ein Rohrreaktor nach dem Stand der Technik.
- [0012] Die Strömungsgeschwindigkeit, die nötig ist, um die Feststoffpartikel in der Wirbelschicht in Schwebе zu halten, ist wesentlich geringer als die Strömungsgeschwindigkeit, die bei einem konventionellen Rohrreaktor erforderlich ist, um die Partikel in der waagerechten Strömung durch Turbulenz in Schwebе zu halten. Daher leidet der Behälter, in dem die Wirbelschicht erzeugt wird, wesentlich weniger unter Abrasion als ein Rohrreaktor.
- [0013] Ebenso wie in der ersten Ausführungsform leidet der Behälter, in dem die Wirbelschicht erzeugt wird, auch in der zweiten Ausführungsform unter relativ wenig Abrasion, da die Strömungsgeschwindigkeit relativ niedrig ist. In der zweiten Ausführungsform leidet der Behälter zusätzlich sehr viel weniger unter Korrosion, da in der Wirbelschicht im wesentlichen nur die Lösungsaufnahme der organischen Bestandteile des Reststoffgemisches stattfindet.
- [0014] In dem nachgeschalteten Hochdruckreaktor gibt es überhaupt keine Probleme mit Abrasion, da der weitere Abbau der Organik völlig feststofffrei stattfindet.
- [0015] Es ist wesentlich leichter, einen Werkstoff zu finden, der in der Nähe des kritischen Zustandes von Wasser entweder korrosionsbeständig oder abrasionsbeständig ist, als einen Werkstoff, der unter den herrschenden Bedingungen sowohl korrosionsbeständig als auch abrasionsbeständig ist. Dies erleichtert die Wahl der Gefäßwerkstoffe erheblich, und die Standzeit der Anlage gegenüber einem Rohrreaktor mit gleichem Durchsatz kann erheblich verlängert werden.

DE 100 61 386 A 1

[0016] Bei der Erfüllung gibt es auch keine Verstopfungsprobleme, und zwar entweder in der Wirbelschicht, da die Partikel dort ohnehin nicht zusammenklumpen können, noch in einem nachgeschalteten Hochdruckreaktor, da dieser feststofffrei arbeitet.

[0017] Bei einem konventionellen Rohrektor ist der Energiebedarf, um das Wasser mit den darin suspendierten Partikeln mit hoher Geschwindigkeit durch das lange, enge Rohr zu heizen, erheblich. Bei der Wirbelschicht der Erfindung und gegebenenfalls dem nachgeschalteten beliebigen Hochdruckreaktor ist der Energiebedarf für die Erzeugung des Fließbettes und die nachfolgende Förderung wesentlich kleiner.

[0018] Die erfundungsgemäße Anlage eignet sich besonders zur Behandlung von Reststoffen mit hohem Halogenanteil, beispielsweise Elektronenschrott. Die Anwesenheit von Halogenen hat normalerweise eine besonders intensive Korrosion zur Folge. Bei der Erfahrung sind in der Wirbelschicht die Halogene jedoch noch weitgehend in den Polymerketten gebunden, und aus Halogenen entstandene Salze fallen schnell aus, da die im Reststoffgemisch vorhandenen Inertstoffe als Kristallisationskeime wirken.

[0019] Der Hochdruckreaktor kann zum Beispiel ein CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor) sein, ein bauchiger Tank mit Rührung. Der Rührer bewirkt eine vollständige Durchmischung der flüssigen Bestandteile im gesamten Reaktionsraum. Dennoch sind Konzentration und Temperatur innerhalb des Reaktors örtlich konstant. Bei dem geringen Verhältnis von innerer Oberfläche zum Volumen kann Wärme zwar nur relativ langsam ein- oder ausgetragen werden, jedoch ist es möglich, einen Teil der Reaktionswärme bereits in der Wirbelschicht abzuführen. Nötigenfalls kann dem CSTR kaltes Wasser zugegeben werden, um den Heizwert für die weitere Reaktion zu vermindern.

[0020] Alternativ kann man die Wirbelschicht bei niedrigeren Temperaturen betreiben, d. h. in einem nahekratischen Bereich, um die Korrosionsbeanspruchung des Behälterwerkstoffe noch weiter zu verringern, und anschließend die Temperatur der aus der Wirbelschicht austretenden Fluide bis in den überkritischen Bereich erhöhen, damit die Oxidation im überkritischen Bereich und somit besonders wirkungsvoll stattfinde. In diesem Fall spannt man durch die frei werdende Reaktionsenergie Heizenergie.

[0021] In dem Hochdruckreaktor können bei geringem Bauvolumen relativ lange Verweilzeiten realisiert werden, die einen vollständigen Abbau der organischen Bestandteile ermöglichen. Infolge der guten Durchmischung beim Röhren muss die Verweilzeit aber nicht übermäßig hoch sein.

[0022] Aufgrund der bauchigen Form des Hochdruckreaktors können besondere Maßnahmen getroffen werden, welche die Korrosionsbeanspruchung des Reaktorwerkstoffes vermindern. Zum Beispiel können die Reaktorwände gekühlten werden, während die Reaktion hauptsächlich in einer heißen Kermzone stattfindet.

[0023] Das erfundungsgemäße Verfahren der überkritischen Nassoxidation zum chemischen Abbau von Reststoffen zeichnet sich dadurch aus, dass es vorteilhaft nicht nur zur Behandlung von Elektronenschrott sowie Abwasser und Klärschlamm, sondern auch zur Behandlung der Schredderfraktion aus dem Automobilrecycling geeignet ist. Die letzteren Reststoffgemische, die zu einem großen Teil aus Kunststoffen bestehen, fallen heutzutage in besonders großen Mengen an. Anders als bei vielen konventionellen thermischen Behandlungsverfahren ist das erfundungsgemäße Verfahren keine Schadstoffsenke, und es werden auch keine neuen Schadstoffe wie z. B. Dioxine generiert. Vielmehr können für alle Stoffe die Kreisläufe geschlossen werden, und die Recyclingquoten können wesentlich erhöht werden.

[0024] Die Erfahrung beruht auf der Erkenntnis, dass man eine Wirbelschicht auch in nah- oder überkritischen Zuständen erzeugen kann, obwohl nah- oder überkritisches Wasser besondere Eigenschaften hat, z. B. die Nichtunterscheidbarkeit zwischen Flüssigkeit und Gas.

[0025] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen und aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Darin zeigen:

[0026] Fig. 1 die Dichte und dynamische Viskosität für reines Wasser als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 25 MPa;

[0027] Fig. 2 die Dielektrizitätskonstante und das Ionenprodukt für reines Wasser bei einem Druck von 25 MPa als Funktion der Temperatur;

[0028] Fig. 3 die Löslichkeit von organischen und anorganischen Stoffen in Wasser als Funktion der Temperatur bei Drücken von 22,1 bis 30 MPa;

[0029] Fig. 4 die Dichte von reinem Wasser und den Diffusionskoeffizienten einer stark verdünnten Benzollösung als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 25 MPa;

[0030] Fig. 5 ein Prinzipskizze einer Anlage zur überkritischen Nassoxidation eines Reststoffgemisches,

[0031] Fig. 6 ein Zustandsdiagramm für das Fließbett, und

[0032] Fig. 7 ein Schema zur Auslegung des Fließbettes.

[0033] Ein überkritisches Fluid ist ein Fluid mit einer Temperatur oberhalb der sogenannten kritischen Temperatur und einem Druck oberhalb des sogenannten kritischen Drucks, wobei im Phasendiagramm der Punkt mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck als kritischer Punkt bezeichnet wird. Im überkritischen Zustand ist keine Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Gas möglich. Die Eigenschaften eines überkritischen Fluides können in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sowohl gas- als auch flüssigkeitsähnlich sein.

[0034] Bei der überkritischen Nassoxidation werden verschiedene Eigenschaften von überkritischem Wasser genutzt, z. B. das sehr gute Lösungsmittelverhalten für organische Materialien und für Gase sowie das gute Verhalten als Reaktionsmedium (Clifford A. A.: Chemical destruction using supercritical water; In: Clark J. H.(ed.): Chemistry of waste minimization; 1995).

[0035] Im überkritischen Gebiet (für Wasser jenseits von 374°C und 22,1 MPa) verändern sich die Stoffeigenschaften. Unter anderem wird die Dichte des Wassers um etwa den Faktor 10 gegenüber den Umgebungsbedingungen abgesenkt, und gleichzeitig sinkt die dynamische Viskosität um etwa den Faktor 20, vgl. Fig. 1, welche die Dichte ρ und die dynamische Viskosität η für reines Wasser als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 25 MPa zeigt. Damit bleibt die Dichte immer noch flüssigkeitsähnlich, während die Viskosität Werte von Gasen annimmt.

[0036] Fig. 2 zeigt die Dielektrizitätskonstante ϵ und das Ionenprodukt K_w für reines Wasser bei einem Druck von 25 MPa als Funktion der Temperatur. Den Abfall der Dielektrizitätskonstanten ϵ im Überkritischen erklärt die Chemie

- mit der Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. Wasser wird mit zunehmender Nähe zum kritischen Punkt immer weniger polar, und im Überkritischen verhält sich Wasser beinahe unpolär (Clifford, A.A.: a. a. O.) Zudem steigt das Ionenprodukt über mehrere Zehnerpotenzen hinweg stark an, d. h. die Leitfähigkeit nimmt entsprechend zu.
- [0037] Die resultierenden Veränderungen im Lösungsverhalten sind in Fig. 3 veranschaulicht, welche die Löslichkeit von organischen (KW, Kohlenwasserstoffen) und anorganischen Stoffen in Wasser als Funktion der Temperatur zeigt; die Messungen fanden bei überkritischen Drücken von 22,1 bis 30 MPa statt. Kohlenwasserstoffe werden ab dem nahtkritischen Gebiet beinahe unbegrenzt löslich, während im Gegenzug jenseit der kritischen Temperatur die Löslichkeit von anorganischen Materialien stark abnimmt (Modell, M.; Paulaitis, M. E.: Supercritical Fluids; Environ. Sci. Technol.; Vol 16; No. 10, 1982).
- [0038] Ein Indikator für das Verhalten als Reaktionsmedium ist Fig. 4, welche die Dichte ρ von reinem Wasser und den Diffusionskoeffizienten D einer stark verdünnten Bezonlösung als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 25 MPa zeigt (Carroll, J. C.: Ph. D. Thesis, University of Leeds, UK, 1992). Die hohe Diffusion des Wassers im überkritischen Bereich bewirkt, dass Reaktionen nicht durch den Stoffaustausch, sondern überwiegend durch die Kinetik bestimmt sind.
- [0039] Bedingt durch die hohe Löslichkeit von organischen Stoffen und von Gasen im überkritischen Wasser liegt das relevante reaktive System zwischen Polymeren, Wasser und Sauerstoff einphasig vor. Mit Hilfe der hohen Diffusion kommt es zu schnellen Reaktionen, die im Allgemeinen im Bereich von Minuten liegen, während andere thermochimische Verfahren Stunden oder gar Tage benötigen.
- [0040] Bei der Behandlung von festen Reststoffen durch überkritische Nassoxidation werden die Feststoffe in Wasser dispergiert und auf überkritischen Druck gebracht. Anschließend wird die Temperatur bis in den gewünschten Bereich hinein erhöht, vorzugsweise bis in den überkritischen Bereich.
- [0041] Die organischen Bestandteile gehen in Lösung und werden hydrolytisch teilweise abgebaut. Durch die Zugabe eines Oxidationsmittels, z. B. Sauerstoff, H_2O_2 oder Luft, wird der Abbau vervollständigt. Die Organik wird zu Kohlenstoffdioxid, Wasser und molekularem Stickstoff konvertiert. Vorhandene Halogene werden zu entsprechenden Salzen übergeführt. Dabei dienen anwesende Metalle als Kationengeber. Im Übrigen oxideren die Metalle und wirken auf die Reaktionen katalytisch. Im Falle der Anwesenheit von keramischen Anteilen wirken diese sich nicht auf die chemischen Vorgänge aus. Sie bleiben über alle Bedingungen hinweg unlöslich. Ebenfalls unlöslich sind die entstehenden Salze bei üblichen Bedingungen der überkritischen Nassoxidation (25–30 MPa, 500–600°C). Man hat aber auch in Betracht gezogen, durch sehr hohe Drücke – bis zu 100 MPa – die Salze in Lösung zu halten.
- [0042] Am Ende der Reaktionsphase wird die Temperatur abgesenkt und wieder Umgebungsdruck eingestellt. Anschließend können die Reaktionsprodukte nach den Phasen 'Gas', 'Flüssigkeit' und 'Feststoff' voneinander getrennt werden.
- [0043] Bei der Behandlung von Feststoffen durch überkritische Nassoxidation gibt es eine Reihe von Schwierigkeiten. Überkritisches Wasser stellt bereits erhöhte Anforderungen an den Werkstoff durch die Kombination aus hohen Drücken (23–30 bar) und höheren Temperaturen (400–600°C) sowie stark saurem Verhalten. Der Ablauf einer Reaktion sowie die Abrasion durch Feststoffe verschärfen die Bedingungen noch. Besonders nachteilig ist die Anwesenheit von Halogenen. Hier tritt der größte Korrosionsabtrag um die kritische ($T = 374^\circ\text{C}$) bzw. pseudokritische Temperatur auf (die pseudokritische Temperatur ist die druckabhängige zu höheren Temperaturen hin verschobene Temperatur, z. B. 405°C für einen Druck von 30 MPa). Eine Lösung ist es, die Prozessparameter möglichst mild zu halten, z. B. Temperaturniedrigung, und durch entsprechende Prozessgestaltung bzw. Reaktorausführung die Beanspruchungen zu entkoppeln, z. B. durch kalte Grenzschichtströmung entlang der Reaktorwand. In ersten Beispiel, bei niedrigeren Temperaturen, sind längere Verweilzeiten für gleiche Abbauraten nötig, weshalb man eine größere Anlage benötigt. Das zweite Beispiel, kalte Grenzschichtströmung, erfordert aufwendige konstruktive Maßnahmen.
- [0044] Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Behandlung von Feststoffen durch überkritische Nassoxidation ist die Sedimentation, die Neigung der Partikel, sich am Boden der Anlageenteile abzusetzen. Aufgrund der veränderten Fluideigenschaften im überkritischen Bereich gegenüber Umgebungsbedingungen steigen die Sinkgeschwindigkeiten eingeschlossener Feststoffpartikel deutlich an. Die Sedimentation kann vermieden werden, indem man einen horizontalen Rohrreaktor verwendet. Bei entsprechend hohen Durchströmungsgeschwindigkeiten bleibt die Suspension stabil. Untersuchungen haben ergaben, das es weniger problematisch ist, die Suspension im überkritischen Wasser stabil zu halten als im flüssigen Wasser. Denn mit abnehmender Dichte nimmt die Strömungsgeschwindigkeit im Rohrreaktor umgekehrt proportional zu und überkompensiert die höheren Sinkgeschwindigkeiten (Pilz, S.: Modeling, Design and Scale-Up of an SCWO Application Treating Solid Residues of Electronic Scrap Using a Tubular Type Reactor-Fluid Mechanics, Kinetics, Process Envelope, VDI-GVC High Pressure Chemical Engineering Meeting, 03.–05. März 1999, Karlsruhe).
- [0045] Ein Suspensionsrohrreaktor erfährt hohe Abrasion durch die Feststoffpartikel. Die Verwendung von Apparaturen (Ventile, Messgeräte) führt zu weiteren Schwierigkeiten aufgrund von Änderungen des Rohrinnendurchmessers und starken Änderungen der Strömungsrichtung. Hier kann es durch Partikel, insbesondere durch Fasern, zu Verstopfungen kommen. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten ergibt sich ein sehr langer Reaktor und eine wenig kompakte Bauweise.
- [0046] Fig. 5 ist eine Prinzipskizze eines ersten Ausführungsbeispiels für eine Anlage zur überkritischen Nassoxidation eines Reststoffgemisches in der Wirbelsicht. Die Anlage enthält einen länglichen, aufrecht stehenden Hochdruckbehälter 2, der über eine Leitung 4 von unten laufend überkritisches Wasser empfängt. Ein Auslass 6 an der Oberseite des Hochdruckbehälters 2 ist über eine Leitung 8 mit einem CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor; bauchiger Tank mit Rührung) 10 oder einem anderen geeigneten Hochdruckreaktor verbunden. In der Leitung 8 befindet sich außerdem ein Mischer 11, der über eine Leitung 12 mit einer Sauerstoffquelle verbunden ist. Vom Auslass des CSTR 10 führt eine Leitung 14 durch einen Wärmetauscher 16 und ein Entspannungsventil 18 zu einem Separator 20.
- [0047] Der Hochdruckbehälter 2 enthält einen Einlass 22 zum Eintrag von Feststoffen und einen Auslass 24 zum Austrag von Feststoffen, eine vertikale Trennwand 26 und eine waagerechte Trennwand 28 mit einer Vielzahl von engen Löchern, die den unteren Einlass für überkritisches Wasser von dem mittleren und oberen Bereich des Hochdruckbehälters

2 trennt.

[0048] Im Betrieb strömt überkritisches Wasser mit einem Druck P_1 von vorzugsweise 23–30 MPa, der über dem kritischen Druck P_c liegt, und einer Temperatur T von vorzugsweise 380–450°C, zum Beispiel 400°C, kontinuierlich von unten nach oben durch den Hochdruckbehälter 2 und dann durch den CSTR 10, den Wärmeübertrager 16 und das Entspannungsventil 18 in den Separator 20.

[0049] Ein in der Anlage zu behandelndes Reststoffgemisch, z. B. Elektrolytkropp oder die Schredderleichtfraktion aus dem Automobilrecycling, wird in einer nicht gezeigten Anlage zerkleinert. Die Reststoffpartikel werden über den Einlass 22 in den Hochdruckbehälter 2 eingebracht, zum Beispiel über eine Schleuse. Für kontinuierlichen Eintrag können die Reststoffpartikel auch in etwas Wasser suspendiert und zusammen mit dem Wasser durch den Einlass 22 eingeleitet werden.

[0050] Die Geschwindigkeit der vertikalen Strömung des überkritischen Wassers im Hochdruckbehälter 2 wird so gewählt, dass die Schüttung aus den eingebrachten Partikeln aufgelockert und fluidisiert wird, ohne dass die Partikel den oberen Auslass 6 des Hochdruckbehälters 2 erreichen. Dadurch wird ein Fließbett oder eine Wirbelschicht 30 gebildet, das bzw. die eine oben Grenze 32 aufweist.

[0051] In der Wirbelschicht 30 bewegen sich die Partikel nach und nach vom Einlass 22 zum Auslass 24, wobei die vertikale Trennwand 26 oder mehrere solche Trennwände für möglichst lange Transportwege sorgen, wie mit einer gekrümmten Linie 34 eingezeichnet, um die Verweilzeit der Partikel im Hochdruckbehälter 2 zu erhöhen.

[0052] Im Hochdruckbehälter 2 lösen sich organische Bestandteile der Reststoffe in dem überkritischen Wasser.

[0053] Die am Auslass 24 ausgetragenen Stoffe sind in wesentlichen festen Inertstoffe, die leicht recycelt oder entsorgt werden können. Zwar ist zu erwarten, dass die Schüttung sich hinsichtlich der Korngröße und der Stoffdichten entmischt. Dies ist in diesem Fall aber unproblematisch, da die inerten und metallischen Materialien im Allgemeinen am schwersten und wesentlich schwerer als die organischen Materialien sind. Ein geringfügiger Austrag von organischen Materialien ist hinnehmbar.

[0054] Die organischen Bestandteile in dem aus dem oberen Auslass 6 strömenden Wasser werden im CSTR 10 unter überkritischen Bedingungen mittels des Sauerstoffs vollständig umgewandelt, d. h. weiter aufgespalten und im wesentlichen vollständig oxidiert. Es entstehen im wesentlichen Gase und Salze, die in dem überkritischen Wasser gelöst sind.

[0055] Im Wärmeübertrager 16 wird dem Wasser Wärme entzogen, um es in die Nähe der Umgebungstemperatur abzukühlen, und das Entspannungsventil 12 entspannt das Wasser ungefähr auf Umgebungsdruck P_{amb} . Dabei werden Gase wie z. B. CO_2 und N_2 frei und im Separator 20 abgeschieden. Noch im Wasser gelöste Stoffe, insbesondere Salze, können in nicht gezeigten weiteren Anlagenstufen separiert und getrennt recycelt werden. Das restliche Wasser kann von Neuem in den Kreislauf einspeist werden, z. B. falls es noch Verunreinigungen enthält, die abzutrennen zu wändig wären.

[0056] Die Wirbelschicht 30 und der CSTR 10 werden so ausgelegt, dass von den drei nacheinander und zum Teil auch gleichzeitig ablaufenden Abhausschriften

- 1) Inlösungnahme der Organik
- 2) Hydrolyse und
- 3) Oxidation der Organik

der Schritt 1) im wesentlichen in der Wirbelschicht 30 stattfindet und der Schritt 3) im wesentlichen im CSTR 10 stattfindet. Diese Trennung ist leicht möglich, da die Inlösungnahme unter gleichen Bedingungen wesentlich schneller stattfindet als die Oxidation.

[0057] Die Hydrolyse, die teilweise Spaltung der Reaktionsprodukte durch die im Wasser vorhandenen Ionen, kann entweder in der Wirbelschicht 30 oder im CSTR 10 stattfinden. Normalerweise wird ein Teil der Hydrolyse in der Wirbelschicht 30 und ein anderer Teil im CSTR 10 stattfinden, so dass die Organik zwischen der Wirbelschicht 30 und dem CSTR 10 mindestens als Lösung vorliegt, teilweise aber auch schon zu kürzeren Polymeren abgebaut ist.

[0058] Die Werkstoffe des Hochdruckbehälters 2, in dem die Wirbelschicht 30 aufrecht erhalten wird, unterliegen weniger starker Abrasion durch die Reststoffpartikel, da sich diese mit relativ niedriger Geschwindigkeit bewegen, noch starker Korrosion, da in der Wirbelschicht im wesentlichen keine aggressiven Reaktionsprodukte vorhanden sind.

[0059] Die Werkstoffe des CSTR 10 werden durch Reaktionsprodukte zwar korrosiv angegriffen, jedoch findet wegen der feststofffreien Behandlung keine Abrasion statt.

[0060] Im CSTR 10 findet aufgrund seines Röhrentypen eine vollständige Durchmischung im gesamten Reaktionsraum statt. Die gute Durchmischung senkt die Reaktionszeiten und damit die Verweilzeit, die für Oxidation normalerweise länger ist als für die ersten beiden Abhausschriften. Daher muss der CSTR 10 kein übermäßig großes Volumen haben, um eine genügende Verweilzeit der abzubauenden Stoffe zu erreichen. Aufgrund der guten Durchmischung laufen die Reaktionen im CSTR 10 außerdem besonders gleichmäßig ab, so dass auf eine umfangreiche Instrumentierung zur Vermeidung von Störungen verzichtet werden kann.

[0061] Weiterhin ist es bei der bauchigen Bauart des CSTR 10 leicht möglich, korrosionshemmende bzw. die Kinetik verbessende Maßnahmen wie Beschichtungen oder Einbauten vorzunehmen. Korrosionshemmende Beschichtungen und Einbauten, die die Reaktorwand z. B. durch kühtere Zonen schützen, erlauben höhere Reaktionstemperaturen und ergeben entsprechend kürzere Reaktionszeiten.

[0062] Das im Rahmen bleibende Volumen und das große Verhältnis von Volumen zu innerer Oberfläche beim CSTR 10 ermöglicht eine sehr kompakte Bauweise. Zusammen mit dem ebenfalls geringen Raumbedarf für den Hochdruckbehälter 2, in dem das Fließbett bzw. die Wirbelschicht 30 erzeugt wird, kann insgesamt eine sehr kompakte Anlage realisiert werden.

[0063] In einem anderen, nicht gezeigten Ausführungsbeispiel wird der Hochdruckbehälter 2 nicht mit überkritischem, sondern mit nahezu kritischem Wasser beschickt, das vorzugsweise einen nahe- oder überkritischen Druck von z. B. 25 MPa, aber eine unterkritische Temperatur im Bereich von 180–300°C hat. In diesem Fall ist die Korrosionsbeanspruchung des Hochdruckbehälters 2 besonders gering. Jedoch ist eine längere Verweilzeit nötig. Hinter dem Hochdruckbehälter 2 kann

DE 100 61 386 A 1

man Temperatur und Druck mittels eines zusätzlichen Wärmeübertragers wieder erhöhen, falls die reaktionsbedingte Temperaturerhöhung für den weiteren Abbau im CSTR 10 nicht ausreicht.

[0064] In einem weiteren, nicht gezeigten Ausführungsbeispiel ist der CSTR 10 weggelassen, d. h. der Auslass 6 des Hochdruckbehälters 2 ist direkt mit dem Wärmeübertrager 16 verbunden, und der Sauerstoff wird zusammen mit dem überkritischen Wasser in den Hochdruckbehälter 2 geleitet, so dass alle oben genannten Reaktionsschritte in der Wirbelschicht 30 stattfinden. In diesem Fall ist die Werkstoffbeanspruchung allerdings höher, auch wegen der reaktionsbedingten Temperaturerhöhung, die die Temperatur auf 600°C steigen lassen kann.

[0065] Durch die Fluidisierung der Schüttung mittels eines überkritischen Fluids werden die guten Transporteigenschaften seitens der Fließbett-Technologie und seitens des überkritischen Fluids gemeinsam genutzt und synergetisch ergänzt. Der Wärme- und der Stoffübergang zwischen Partikel und Fluid sind sehr gut. Die Temperaturen und Konzentrationen sind über das gesamte Fließbett sehr gleichmäßig verteilt, mit Ausnahme der Randzonen.

[0066] Um die oben beschriebenen Ausführungsbeispiele wahlweise in einer einzigen Anlage durchführen zu können, kann man folgende Maßnahmen vornehmen:

- 15 1. Entlang der Höhe des Hochdruckbehälters 2 befinden sich mehrere Ein- und Auslassstutzen.
2. Die Höhe des Fließbettes, d. h. seine obere Grenze 32, wird entsprechend den jeweiligen Bedürfnissen eingestellt.
3. Es werden mehrere Wirbelschichtapparate parallel geschaltet.
4. Am Mischer 11 vor dem CSTR 10 kann zusätzlich Wasser zugegeben werden, um den Heizwert für die weitere Reaktion zu vermindern.

[0067] Auch wenn die fluidmechanischen Eigenschaften eines Fließbettes denen einer Flüssigkeit ähnlich sind, ist die Auslegung eines Fließbettes nicht trivial. Daher werden die theoretischen Grundlagen und die praktische Auslegung des Fließbetts nachfolgend näher beschrieben.

[0068] Bei der Auslegung des Fließbettes ist zu beachten, dass einerseits die Durchströmung der Schüttung intensiv genug sein muss, um die Partikel anzuheben und das Bett zu fluidisieren, anderseits aber die Partikel nur in Schwebeflüssigkeit und nicht zur Förderung kommen sollen. Bei der Auslegung wird häufig auf Zustandsdiagramme zurückgegriffen (angegeben z. B. von Wetzler, H.: Kennzahlen der Verfahrenstechnik; Hüthig-Verlag; 1985; Beranek, J.; Rose, K.; Winterstein, G.: Grundlagen der Wirbelschichttechnik; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1975; Roh, L.: Verbrennung in der Wirbelschicht; Chemie Ingenieur Technik; Vol. 40 (1968)).

[0069] Dabei werden vier Kennzahlen verwendet, die ein Fließbett im wesentlichen beschreiben. Sie erfassen alle Größen für die Auslegung eines Fließbettes, nämlich die Eigenschaften des Fluides (Dichte und Viskosität), die Eigenschaften des Feststoffes (Dichte und Größe) und die Durchströmung (Geschwindigkeit und Hohlräumanteil). Die vier Kennzahlen stellen die wichtigsten Kräfte ins Verhältnis, wie in den folgenden Gleichungen (1) bis (4) angegeben.

35 Reynolds
$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Viskositätskraft}} = \frac{1}{1 - \epsilon} \frac{\nu dp_f}{\eta} \quad (1)$$

40 Froude
$$Fr_{mod.} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Gewichtskraft}} = \frac{\nu^2}{dg} \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \quad (2)$$

45 Beranek
$$Be = Re * Fr_{mod.} = \frac{\nu^2 \rho_f}{g \eta} \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \quad (3)$$

Archimedes
$$Ar = \frac{\text{Hydrostat. Auftrieb}}{\text{Trägheitskraft}} = \frac{Re^2}{Fr_{mod.}} = \frac{gd^3 \rho_f^2 \rho_s - \rho_f}{\eta r^2 \rho_f} \quad (4)$$

[0070] Es zeigt sich, dass jeweils eine der Variablen – unter Vernachlässigung des Hohlräumanteils ϵ – in jeweils einer der Kennzahlen nicht auftaucht, siehe die folgende Tabelle.

55

60

65

Tabelle 1

Die vier relevanten dimensionslosen Größen für das Wirbelbett und Ihre Variablen

Dimensionslose Kennzahl	v	d_s	ρ_s	ρ_f	η_f
Reynolds	X	X	-	X	X
Froude	X	X	X	X	-
Beranek	X	-	X	-X	X
Archimedes	-	X	X	X	X

[0071] Während bei üblichen Wirbelschichten die Eigenschaften des Fluides (Gas oder Liquid) nahezu konstant sind, können bei der vorliegenden Anwendung mit überkritischen Fluiden die Eigenschaften über einen weiten Bereich variiert werden. Damit ergeben sich weitere Freiheiten bei der Auslegung des Apparates und der Prozessführung. Mit Hilfe der oben angeführten Überlegung kann das Prozessfenster in einem Zustandsdiagramm bestimmt werden.

[0072] Fig. 6 zeigt das dimensionslose Zustandsdiagramm nach Wetzler (a. O.). Die Grenzlinien trennen – von links nach rechts – Festbett, Fließbett und Feststoffförderung voneinander ab. Die beiden nahen Linien zwischen Festbett und Fließbett geben die erste Lockerung bzw. volles Fließverhalten an.

[0073] Die praktische Auslegung als Fließbett wird nun anhand des im Zustandsdiagramm von Fig. 7 eingezeichneten Schemas erläutert.

[0074] Für die Minimalfluidisierung ist das größte Korn mit der höchsten Dichte (z. B. Kupfer) maßgeblich, während die maximale Strömungsgeschwindigkeit durch die kleinsten leichten Teilchen bestimmt wird (z. B. Kunststoff).

[0075] Zu Beginn der Auslegung ist die Fluidgeschwindigkeit aber noch unbekannt. Für eine erste Abschätzung werden Druck und Temperatur, und somit Dichte und Viskosität des Fluides, festgelegt. Unter Verwendung der maximalen Korngröße und der größten Feststoffdichte lässt sich die maximale Archimedes-Zahl bestimmen (1. Schritt in Fig. 7). Der Schnittpunkt mit der Grenzlinie für vollständige Fluidisierung liefert die zugehörigen Bernoulli-, Reynolds- und Froude-Zahlen. Daraus ergibt sich die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit (2. Schritt in Fig. 7). Aus dieser über den Apparat konstanten Geschwindigkeit, den Fluideigenschaften und der geringsten Feststoffdichte wird die zweite Beranek-Zahl bestimmt (3. Schritt in Fig. 7). Der Schnittpunkt mit der Grenzlinie zur Förderung bestimmt über die anderen dimensionslosen Zahlen das kleinste Partikel, das soeben nicht ausgetragen wird.

[0076] Damit ist das Prozessfenster über die beiden Beranek- und die beiden Reynolds-Zahlen durch die beiden Schnittpunkte an den jeweiligen Grenzlinien bestimmt (4. Schritt in Fig. 7). In diesem Beispiel wurde auf ein möglichst breites Kornspektrum optimiert, da eine Vorklassierung des Feststoffgemisches einfach durchzuführen ist. Es kann aber auch eine Dichtesortierung vorgeschaltet werden. Andere Überlegungen könnten z. B. auch eine höhere Fluidgeschwindigkeit verlangen, dann vereinigt sich das Trapez.

[0077] Bis zu diesem Punkt erfolgt die Auslegung nach Standardmethoden. Im Gegensatz zu Wirbelschichten mit konventionellen Fluiden können bei der vorliegenden Anwendung mit überkritischen Fluiden zur weiteren Optimierung für die individuelle Anwendung auch die Fluidbedingungen variiert werden. Dabei verändert sich nicht nur die Lage des Prozessfensters, sondern aufgrund des Verlaufs der Grenzlinien auch deren Größe. Da die Abhängigkeiten bei Dichte und Viskosität von Druck und Temperatur unterschiedlich sind (vgl. Fig. 1, 2), kann dies gezielt genutzt werden. Am bedeutendsten ist aber die Veränderung der Dichtedifferenz Fluid-Solid (siehe Gleichungen 2, 3, 4).

[0078] Zusammengefasst werden in der bevorzugten Ausführungsform das Verfahren und die Reaktionszone in zwei Abschnitte geteilt. Nur im ersten Teil befinden sich Feststoffe, die organischen Bestandteile werden dabei gelöst und teilweise abgebaut. Im zweiten Abschnitt liegt die zu behandelnde Organik in flüssiger Form vor und wird weiter abgebaut. Dadurch wird der zweite Teil hinsichtlich der Beanspruchungen durch Partikel geschont.

[0079] Der Feststoffreaktor wird als Festbettreaktor ausgelegt. Diese hat sehr gute Transporteigenschaften im Gegensatz zu einem Festbettreaktor, da die Partikel nicht unmittelbar aufeinander liegen. Statt dessen schweben sie frei im Fluid. Auf der anderen Seite sind die Baugröße und die Beanspruchungen nicht so groß wie bei einem langen Suspensionsrohrreaktor.

[0080] Die Kombination aus überkritischen Fluidbedingungen und aufgelockelter Wirbelschicht ergibt gute Transporteigenschaften. Im Gegensatz zu konventionellen Wirbelschichten sind die Fluidbedingungen Dichte und Viskosität über Temperatur und Druck in einem weiten Bereich variabel. Dies erhöht den Freiheitsgrad bei der Auslegung der Wirbelschicht.

Patentansprüche

- Verfahren zur überkritischen Nassoxidation eines Reststoffgemisches, das Partikel aus organischen und anorganischen Bestandteilen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Reststoffgemisch in einen Behälter (2) eingetragen wird, der entgegen der Richtung der Schwerkraft kontinuierlich von Wasser durchströmt wird, das sich in einem makritischen oder überkritischen Zustand befindet, wobei die Strömungsgeschwindigkeit so gewählt wird, dass die Partikel in Schwere gehalten, aber im Mittel nicht in Strömungsrichtung gefördert werden, um eine nach

- oben begrenzte Wirbelschicht (30) zu bilden, dass in dem Wasser befindliche Feststoffe ausgetragen werden und dass Fluid, das sich über der oberen Grenze (32) der Wirbelschicht befindet, kontinuierlich aus dem Behälter geleitet wird.
5. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass außerdem ein Oxidationsmittel in den Behälter (2) eingeleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluid, das über der oberen Grenze (32) der Wirbelschicht (30) aus dem Behälter (2) geleitet wird, zusammen mit einem Oxidationsmittel durch einen Reaktor (10) geleitet wird, in dem sich das Wasser ebenfalls in einem nahkritischen oder überkritischen Zustand befindet, um die organischen Bestandteile darin im wesentlichen vollständig zu oxidiieren.
10. 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Behälter (2) bzw. dem Reaktor (10) austretende Fluid abgekühlt und entspannt wird und dass Gase und Flüssigkeiten, die in dem abgekühlten und entspannten Fluid enthalten sind, voneinander getrennt werden.
15. 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reststoffgemisch Elektronikschrott ist oder eine Schredderleichtfraktion aus dem Automobilrecycling ist.
6. Vorrichtung zur überkritischen Nassoxidation eines Reststoffgemisches, das Partikel aus organischen und anorganischen Bestandteilen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung dafür eingerichtet ist,
20. mit Hilfe von Wasser, das in einem nahkritischen oder überkritischen Zustand kontinuierlich entgegen der Richtung der Schwerkraft strömt, eine Hochdruck-Wirbelschicht (30) aus in Schwebе gehaltenen Partikeln des Reststoffgemisches zu bilden.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Behälter (2), in dem die Hochdruck-Wirbelschicht (30) mit einer oberen Grenze (32) gebildet wird, mit einem Wassereinlass (4) am Boden des Behälters,
25. mit einem Fluidauslass (6) über der oberen Grenze der Wirbelschicht und mit Ein- und Auslassvorrichtungen (22, 24) für Feststoffpartikel, die unter der oberen Grenze der Wirbelschicht angeordnet sind.
30. 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Reaktor (10), dessen Fluideinlass mit dem Fluidauslass (6) des Behälters (2) und einer Quelle (12) für ein Oxidationsmittel verbunden ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Fluidauslass des Reaktors (10) über Kühl- und Entspannungseinrichtungen (16, 18) mit einem Separator (20) zum Trennen von Gasen und Flüssigkeiten verbunden ist.

35 Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

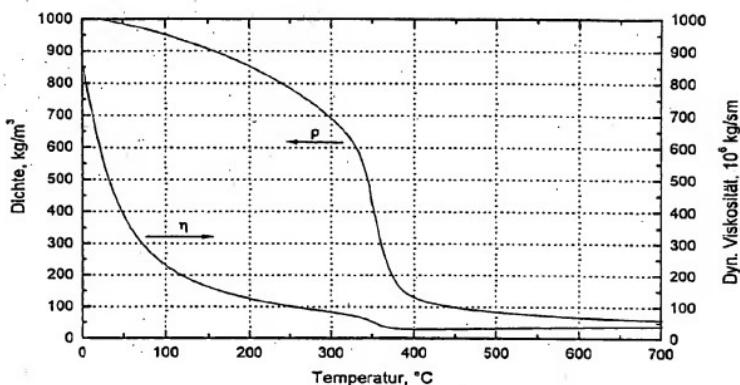


Fig. 2

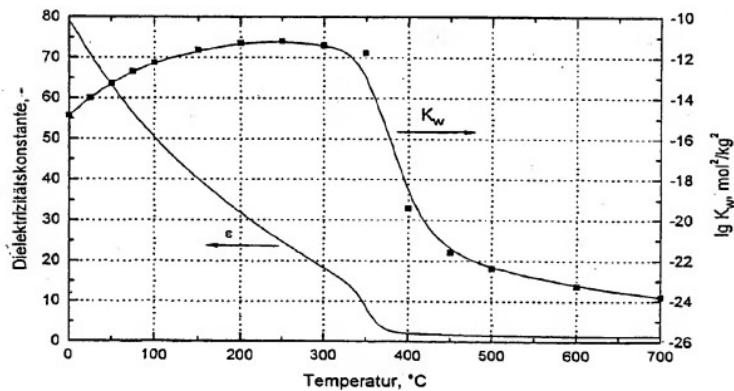


Fig. 3

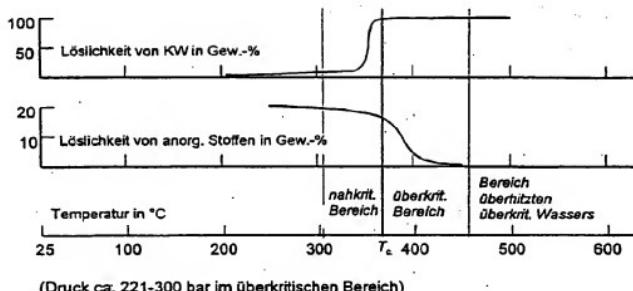


Fig. 4

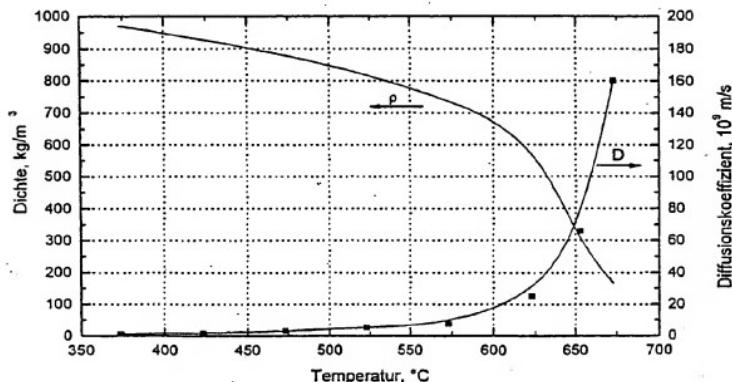


Fig. 5

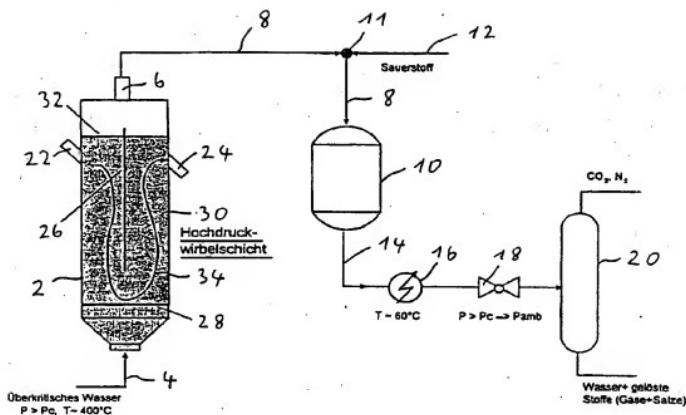


Fig. 6

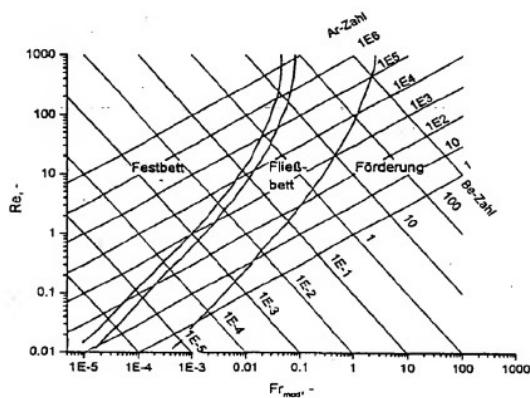
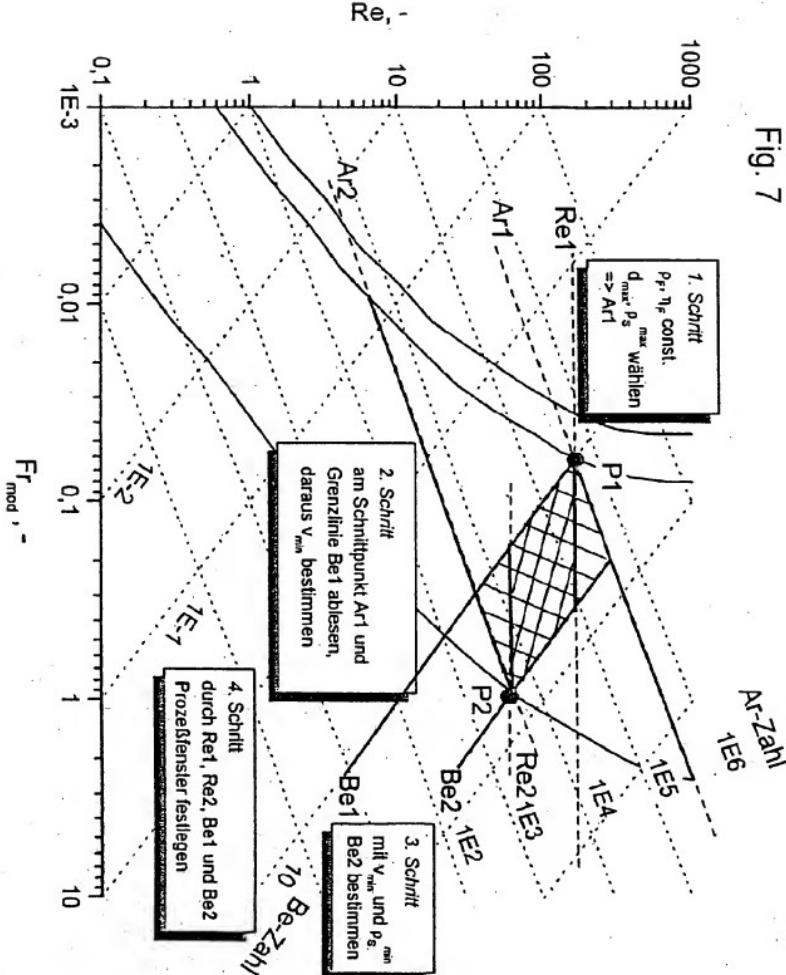


Fig. 7



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**